

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-063934

(43)Date of publication of application : 12.03.1993

(51)Int.Cl.

H04N 1/23
B41J 2/355
H04N 1/00

(21)Application number : 03-245014

(71)Applicant : RICOH CO LTD.

(22)Date of filing : 30.08.1991

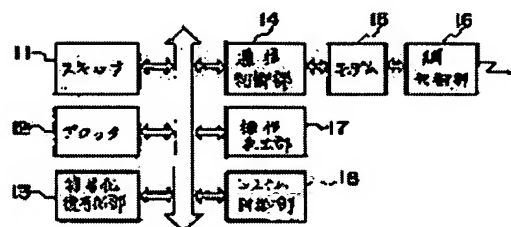
(72)Inventor : GOTOU YASUTAKA
GOTO HIROSHI

(54) FACSIMILE EQUIPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain print with high contrast by selecting a desired recording paper from recording paper being a reversible thermosensing recording medium and a recording paper being an irreversible thermosensing recording medium in any case.

CONSTITUTION: A tray accommodating irreversible recording paper and a tray accommodating reversible recording paper are set to the facsimile equipment. A system control section 18 controls the transmission of recording paper selection information of a receiver side facsimile equipment and the reception of recording paper selection information from a sender side facsimile equipment and is provided with a function selecting a tray accommodating recording paper of a kind commanded by the recording paper selection information from the sender side facsimile equipment to be received. Thus, the print control of a thermal head of a plotter 12 is implemented in response to the kind of the recording paper to be printed. Thus, the print on the recording paper of a desired type is attained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

04.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-63934

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 4 N 1/23	1 0 2 Z	9186-5C		
B 4 1 J 2/355				
H 0 4 N 1/00	1 0 8 L	4226-5C 9113-2C	B 4 1 J 3/ 20	1 1 4 A

審査請求 未請求 請求項の数4(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平3-245014

(22)出願日 平成3年(1991)8月30日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 後藤 恭貴

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 後藤 寛

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

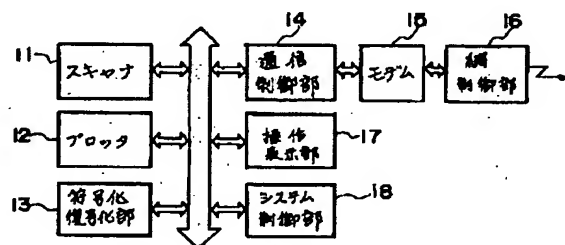
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名) ,

(54)【発明の名称】 ファクシミリ装置

(57)【要約】

【目的】 可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と非可逆性感熱記録媒体からなる記録紙のうちから所望の記録紙を選択していずれの場合にも高コントラストの印字を行うことのできるファクシミリ装置を提供する。

【構成】 不可逆性の記録紙を収容するトレイと、可逆性の記録紙を収容するトレイがセットされる。当該ファクシミリ装置全体を制御するシステム制御部18は受信側ファクシミリ装置の記録紙選択情報の送信及び送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報の受信を制御する機能、受信した送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報により指示された種類の記録紙を収容しているトレイを選択する機能を具備するとともに、印字すべき記録紙の種類に応じてプロッタ12のサーマルヘッドの印字制御を行う。これにより、所望のタイプの記録紙への印字が可能となる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可逆性感熱記録媒体及び不可逆性感熱記録媒体をそれぞれ記録紙として用いるファクシミリ装置であって、

前記可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と不可逆性感熱記録媒体からなる記録紙をそれぞれ別々に収容する複数の用紙トレイと、

受信側ファクシミリ装置の記録紙選択情報の送信及び送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報の受信を行う記録紙選択情報送受信機構と、

該送受信機構が受信した送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報により指示された種類の記録紙を収容している用紙トレイを選択する用紙トレイ選択機構と、

記録紙に印字するためのサーマルヘッドを備えた印字機構と、印字済記録紙の印字情報を消去するために熱エネルギーを印加する消去手段を有し、

選択された記録紙の種類に応じて該印字機構の印字条件を変化させることを特徴とするファクシミリ装置。

【請求項2】 サーマルヘッドの周囲の温度を検出する温度検出手段と、印字すべき記録紙の種類とサーマルヘッドの周囲の温度とに対応する印字条件を定めたテーブルとを有し、

前記送受信機構の受信情報に基づいて選択された記録紙の種類と前記温度検出手段の検出結果とから前記テーブルを参照して前記印字機構に対し所定の印加条件を設定することを特徴とする請求項1に記載のファクシミリ装置。

【請求項3】 前記用紙トレイ選択機構における用紙トレイの選択をNSF（非標準機能識別）信号及びNSS（非標準機能設定）信号に基づいて行うことを特徴とする請求項1又は2に記載のファクシミリ装置。

【請求項4】 前記可逆性感熱記録媒体として、電子供与性呈色性化合物及び電子受容性化合物を主成分とし、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物の加熱溶解により発色記録状態を形成し、発色記録温度よりも低い温度の加熱により記録の消色状態を形成し、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との加熱溶解による発色記録状態と、発色温度よりも低い温度の加熱による消色状態とが常温で安定的に存在する可逆性感熱記録材料からなる記録層を有するものを用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のファクシミリ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と不可逆性感熱記録媒体からなる記録紙のうちから所望の記録紙を選択して高コントラストな印字を行うファクシミリ装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、

2

電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤とも言う）と電子受容性化合物（以下、顕色剤とも言う）との間の発色反応を利用した感熱記録媒体は広く知られ、電子計算機のアウット機器、ファクシミリ装置、自動券売機、科学計測機のプリンター、CRT医療計測用プリンター等に広範囲に応用されている。しかし、従来の製品に使用されている感熱記録媒体は、いずれも、その発色が不可逆的なもので、発色と消色を交互に繰返し行わせることはできない。

10 【0003】一方、特許公報によれば、発色剤と顕色剤との間の発色反応を利用した感熱記録媒体において、発色と消色を可逆的に行わせるものもいくつか提案されている。例えば、特開昭60-193691号によれば、顕色剤として没食子酸とフロログルシノールとの組合せを用いたものが示されている。このものを熱発色させて得られる発色体は水又は水蒸気で消色するものである。しかし、この感熱記録媒体の場合、その耐水化に困難が伴う上に、記録保存性に難点があり、さらに発色体を消色させるための消色装置が大型になるという問題がある。特開昭61-237684号には、顕色剤にフェノールフタレン、チモールフタレン、ビスフェノール等の化合物を用いた書換形光記録媒体が示されている。このものは、これを加熱し、徐冷することにより発色体を形成し、一方、発色体を発色濃度よりもいったん高い温度に加熱した後、急冷することにより消色させることができる。しかし、この記録媒体の場合、その発色及び消色の工程が複雑である上、発色体を消色させて得られる消色体に未だ幾分の着色が見られ、コントラストの良い発色画像を得ることができない。特開昭62-140881号、特開昭62-138568号及び特開昭62-138556号には、発色剤と顕色剤とカルボン酸エステルの均質相溶体が示されている。このものは低温で完全着色状態、高温で完全消色状態を示し、それらの中間温度で着色又は消色状態を保持させることができるもので、この媒体にサーマルヘッドで印字することにより、着色地肌（発色体）の上に白色文字（消色体）を記録することができる。従って、この記録媒体の場合、記録される画像がネガ画像であることから、その用途が限定される上、記録画像の保存のために画像を特定の温度範囲内に保持する必要がある。特開平2-188294号及び特開平2-188293号には、それぞれ、顕色剤として、顕色作用と減色作用を可逆的に行う没食子酸と高級脂肪酸アミンとの塩及びビス（ヒドロキシフェニル）酢酸又は酪酸と高級脂肪酸アミンとの塩を用いたものが示されている。このものは、特定温度域で熱発色させ、それより高温での加熱により消色させることができるが、その顕色作用と減色作用とは競争的に起るため、これらの作用を熱的に制御することがむづかしく、良好な画像コントラストが得られにくい。以上のように、発色剤と顕色剤との反応を利用した従来の可逆的感熱記録媒

体は種々の問題点を含み、未だ不満足のものであった。

【0004】そこで、本発明者らは発色剤と顕色剤との間の反応を利用した可逆性感熱記録材料における従来技術に見られる前記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電子供与性呈色性化合物及び電子受容性化合物を主成分とし、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物の加熱溶解により発色記録状態を形成し、発色記録温度よりも低い温度の加熱により記録の消色状態を形成し、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との加熱溶解による発色状態と、発色温度よりも低い温度の加熱による消色状態とが常温で安定的に存在する可逆性感熱記録材料を開発し、ごく最近特許出願を行った。この可逆性感熱記録材料によれば、その発色と消色を加熱のみで容易に行わせることができ、しかもその発色状態と消色状態を常温において保持することが可能で、かつ消色温度が発色温度よりも低く、さらに発色状態と消色状態の濃度コントラストを高くすることが可能となる。

【0005】一方、感熱記録媒体が利用される前述の各種装置のうちファクシミリ装置では、不可逆性感熱記録媒体が記録紙として使用されているのみで、可逆性感熱記録媒体を記録紙として使用する提案はこれまでのところなされていない。不可逆性記録紙のみを使用する場合には、保存が不要になったものは捨てるしかなく、不経済である。

【0006】本発明はこのような問題を解決し、可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と非可逆性感熱記録媒体からなる記録紙のうちから所望の記録紙を選択していずれの場合にも高コントラストな印字を行うことのできるファクシミリ装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、可逆性感熱記録媒体及び非可逆性感熱記録媒体をそれぞれ記録紙として用いるファクシミリ装置であって、前記可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と不可逆性感熱記録媒体からなる記録紙をそれぞれ別々に収容する複数の用紙トレイと、受信側ファクシミリ装置の記録紙選択情報の送信及び送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報の受信を行う記録紙選択情報送受信機構と、該送受信機構が受信した送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報により指示された種類の記録紙を収容している用紙トレイを選択する用紙トレイ選択機構と、記録紙に印字するためのサーマルヘッドを備えた印字機構と、印字済記録紙の印字情報を消去するために熱エネルギーを印加する消去手段を有し、選択された記録紙の種類に応じて該印字機構の印字条件を変化させることを特徴とするファクシミリ装置が提供される。

【0008】

【作用】記録紙選択情報送受信機構は送信側ファクシミリ装置から記録紙選択情報を受信し、その受信情報に基づき用紙トレイ選択機構に、指示された種類の記録紙を

収容している用紙トレイを選択させる。ここで可逆性感熱記録媒体からなる記録紙を収容しているトレイが選択された場合、その記録紙に対し最適な印字条件となるよう印字機構が制御され、サーマルヘッドにより消去可能な印字が行われる。印字された情報はその記録紙を当該ファクシミリ装置の用紙トレイにセットし、消去手段により消去される。一方、不可逆性感熱記録媒体からなる記録紙、即ち従来の感熱紙を収容しているトレイが選択された場合、従来通りの印字条件でサーマルヘッドにより消去不可能な印字が行われる。したがって、所望により消去可能な印字あるいは消去不可能な印字が高コントラストで行われるようになり、前記従来技術の課題が解決される。

【0009】

【実施例】以下本発明のファクシミリ装置について詳述するが、先ず本発明において新たに記録紙として用いる可逆性感熱記録媒体について説明する。

【0010】本発明装置に用いる可逆性感熱記録媒体は、電子供与性呈色性化合物及び電子受容性化合物を主成分とする記録層を有し、該記録層は、加熱により瞬時に発色し、その発色状態は常温においても安定的に存在し、一方、発色状態にある記録層は、これを発色温度以下の加熱により瞬時に消色し、その消去状態は常温においても安定的に存在するものである。

【0011】本可逆性感熱記録媒体の発色と消色、即ち画像形成と画像消去の原理を図7に示したグラフによって説明する。グラフの縦軸は発色濃度を表わし、横軸は温度を表わしており、実線1は加熱による画像形成過程を、破線3は加熱による画像消去過程を示したものである。Aは完全消去状態における濃度であり、Bは T_1 以上の温度に加熱した時の完全発色状態における濃度であり、Cは完全発色状態の T_1 以下の温度における濃度であり、Dは $T_0 \sim T_1$ 間の温度で加熱消去した時の濃度を示している。

【0012】本可逆性感熱記録媒体は、 T_0 以下の温度においては無色の状態(A)にある。記録を行うにはサーマルヘッド等により T_1 以上の温度に加熱することにより発色(B)して記録画像を形成する。この記録画像は実線2に従って T_0 以下の温度に戻しても、そのままの状態(C)を保持しており記録のメモリー性は失われない。

【0013】次に記録画像の消去を行うには、形成された記録画像を発色温度よりも低い $T_0 \sim T_1$ 間の温度に加熱することによって無色の状態(D)になる。この状態は T_0 以下の温度に戻しても、そのままの無色の状態

(A)を保持している。即ち記録画像の形成過程は実線ABCの経路によりCに至り記録が保持される。次に記録画像の消去過程は破線CDAの経路によりAに至り消去状態が保持される。この記録画像の形成と消去の挙動特性は可逆性を有し何回も繰り返し行うことができる。

【0014】本可逆性感熱記録媒体は、発色剤と顕色剤を必須成分としている。そして、発色剤と顕色剤の加熱溶解により発色状態を形成し、一方、発色温度よりも低い温度の加熱により発色状態は消去され、発色状態及び消色状態が常温で安定的に存在するものである。本可逆性感熱記録媒体におけるこのような発色と消色の機構は、発色剤と顕色剤を発色温度で加熱溶解混合した時に、発色剤と顕色剤からなる組成物が非晶質化を起こして発色状態を形成し、一方、発色温度よりも低い温度で加熱した時に、発色した組成物の顕色剤が結晶化を起こして発色の消去状態を形成する特性に基づくものである。

【0015】通常の発色剤と顕色剤、例えば、従来の感熱記録紙に広く用いられている色素前駆体であるラクトン環を有するロイコ系化合物と顕色作用を示すフェノール性化合物からなる組成物は、これを加熱によって溶解混合させると、ロイコ化合物のラクトン環の開環に基づく発色状態となる。この発色状態は両者が相溶した非晶質状態を呈している。この発色した非晶質状態は常温で安定的に存在するが、再び加熱を行っても結晶化は起こらず、フェノール性化合物のロイコ化合物からの分離がないためにラクトン環の開環がなく消色はしない。

【0016】これに対して、本可逆性感熱記録媒体における発色剤と顕色剤からなる組成物も加熱によって溶解混合させた時に、発色状態となり、従来の場合と同様に非晶質状態を呈し、常温で安定的に存在する。しかし、本可逆性感熱記録媒体の場合は、この発色した非晶質状態の組成物は、発色温度以下、即ち溶解状態に至らない温度で加熱すると、顕色剤の結晶化が起こり、発色剤との相溶状態による結合が保持できなくなり、顕色剤が発色剤から分離する。そして、この顕色剤の結晶化による発色剤からの分離により、顕色剤は発色剤から電子を受容することができず、発色剤は消色するものと考えられる。

【0017】本可逆性感熱記録媒体に見られる前記の特異な発消色挙動は、発色剤と顕色剤との加熱溶解による相溶性、発色状態での両者の作用の強さ、顕色剤の発色剤に対する溶解能、顕色剤の結晶性等が関係しているが、原理的には、加熱溶解による非晶質化を起こし、一方、発色温度よりも低い温度の加熱により結晶化を起こす発色剤／顕色剤系であれば、本可逆性感熱記録媒体の記録層成分として利用し得るものである。さらに、この様な特性を有するものは、熱分析において溶解による吸熱変化と、結晶化による発熱変化を示すことから、本可逆性感熱記録媒体に適用し得る発色剤／顕色剤系は、熱分析により容易に確認することができる。また、本可逆性感熱記録媒体の記録層には、第三物質が存在してもかまわず、例えば、高分子物質が存在してもその可逆的な消発色挙動が保持されることが確認された。

【0018】本可逆性感熱記録媒体で用いられる発色剤

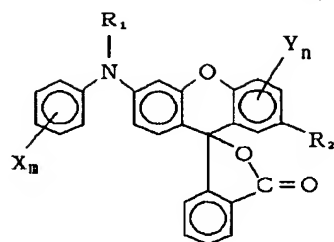
は、電子受容性を示す化合物であり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来公知のもの、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、スピロピラン系化合物、インドリノフタリド系化合物等がある。

【0019】本可逆性感熱記録媒体で用いられる特に好ましい発色剤は、置換基としてハロゲンを含むものである。このようなものとしては、例えば、以下のものが挙げられる。3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-ブromoフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブromoフルオラン、3-ジブromilアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビロリジノ-6-クロル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-(m-トリフロロメチルフェニル)アミノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロル-7-(o-クロルフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-(2', 3'-ジクロルフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-クロル-7-エトキシエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-ブromoフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルフェニル)アミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロフェニル)アミノフルオラン、6'-ブromo-3'-メトキシベンゾインドリノ-ピロスピラン、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)}-9-(o-クロルフェニル)アミノキサンチル安息香酸ラクタム、3-N-エチル-N-イソamilアミノ-7-クロルフフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-m-トリフロロメチルアニリノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-m-トリフロロメチルアニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-m-トリフロロメチルアニリノフルオラン、3-モルホリノ-7-(N-n-ブromil-N-m-トリフロロメチルフェニル)アミノフルオラン。

【0020】本可逆性感熱記録媒体で用いるように好ましい発色剤は、次の一般式(1)で示される化合物であ

る。

* * 【化1】



(1)

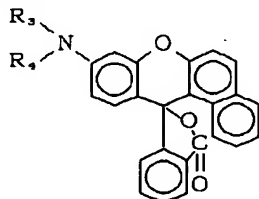
(但し、 R_1 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、 R_2 は水素原子又は置換されていてもよいアミノ基、 X は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はフェニルアミノ基、 Y は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~2のアルコキシ基、 m 及び n は1又は2の整数を表わす)

【0021】この一般式(1)で示される化合物の具体例を示すと、例えば、以下のものが例示される。3-

(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-(N-プロピル-N-フェニルアミノ)-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-エチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-クロルフェニル)アミノ}-7-アミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-(N-プロピル-N-フェニルアミノ)-7-メチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-エチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ベンジルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-メチルアミノフルオラン、3-(N-

エチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ)-7-エチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-ベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(2',4'-ジメチルフェニル)アミノ}-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-ジメチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-ジメチルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジエチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-フェニルアミノ)-7-ジプロピルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-7-ジプロピルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ジ(p-メチルベンジル)アミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-アセチルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-ベンゾイルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-7-(o-メトキシベンゾイル)アミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-tert-ブチル-7-(p-メチルフェニル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-フェニルアミノ)-6-メチル-7-(N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ)フルオラン、3-{N-プロピル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-6-メチル-7-{N-メチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}フルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}-5-クロロ-7-ジベンジルアミノフル

ルオラン、3- {N-メチル-N-(p-メチルフェニル) アミノ} -5-メトキシ-7-ジベンジルアミノ-フルオラン、3- {N-エチル-N-(p-メチルフェニル) アミノ} -6-メチル-フルオラン、3- {N-エチル-N-(p-メチルフェニル) アミノ} -5-メ*



(但し、R₃は炭素数1~12のアルキル基、環状アルキル基、アルコキシアルキル基、アリル基、アリール基、R₄は炭素数1~12のアルキル基、アルコキシアルキル基、アリル基を表す)

【0023】この一般式(2)で示されるものの具体例を以下に示す。

3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン

3-(N-エチル-N-n-オクチルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン

3-N, N-ジブチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン

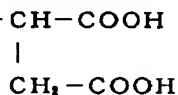
3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-7, 8-
R₃-PO(OH),

(但し、R₃は炭素数8~30の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す)

【0026】この有機リン酸化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられ、オクチルホスホン酸、
ノニルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、
R₆-CH(OH)COOH

(但し、R₆は炭素数6~28の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す)

【0028】このα-位炭素に水酸基を有する有機酸の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。α-ヒドロキシオクタノイック酸、α-ヒドロキシデカノイック酸、α-ヒドロキシテトラデカノイック酸、α-
R₇-Zm-CH-COOH



(但し、R₇は炭素数8~30の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基、Zは酸素原子又はイオウ原子、mは0、1又は2の整数を表す)

【0030】一般式(5)で示される二塩基酸の具体例として以下のものが挙げられる。オクチルコハク酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、テトラデシルコハク酸、ヘキサデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸、エイコシルコハク酸、ドコシルコハク酸、テトラコシルコハク酸、オクチルリンゴ酸、デシルリンゴ酸、ドデシル

*トキシ-フルオラン等。

【0022】本可逆性感熱記録媒体で好ましく用いられる他の発色剤は次の一般式(2)で示される。

【化2】

(2)

※8-ベンゾフルオラン

3-(N-エチル-N-p-メチルフェニルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン

3-N, N-ジアリルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン

3-(N-エトキシエチル-N-エチルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン

【0024】次に、本可逆性感熱記録媒体で好ましく用いられる顕色剤を例示すると以下の通りであるが、前記のように、本可逆性感熱記録媒体に適用できる顕色剤は熱分析により容易に知見し得るので、それらのものに限定されるものでないことは明らかであろう。

【0025】(1)下記一般式(3)で示される有機リン酸化合物

(3)

★ン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸等。

【0027】(2)下記一般式(4)で示されるα-位炭素に水酸基を有する有機酸

(4)

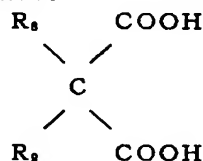
☆-ヒドロキシヘキサデカノイック酸、α-ヒドロキシオクタデカノイック酸、α-ヒドロキシペンタデカノイック酸、α-ヒドロキシエイコサノイック酸、α-ヒドロキシドコサノイック酸等。

【0029】(3)下記一般式(5)で示される二塩基酸

(5)

リンゴ酸、テトラデシルリンゴ酸、ヘキサデシルリンゴ酸、オクタデシルリンゴ酸、エイコシルリンゴ酸、ドコシルリンゴ酸、テトラコシルリンゴ酸、オクチルチオリンゴ酸、デシルチオリンゴ酸、ドデシルチオリンゴ酸、テトラデシルチオリンゴ酸、ヘキサデシルチオリンゴ酸、オクタデシルチオリンゴ酸、エイコシルチオリンゴ酸、ドコシルチオリンゴ酸、テトラコシルチオリンゴ酸、オクチルジチオリンゴ酸、デシルジチオリンゴ酸、ドデシルジチオリンゴ酸、テトラデシルジチオリンゴ酸

酸、ヘキサデシルジチオリンゴ酸、オクタデシルジチオリンゴ酸、エイコシルジチオリンゴ酸、ドコシルジチオリンゴ酸、テトラコシルジチオリンゴ酸等。*

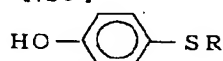


(但し、 R_8 は炭素数8~30の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基、 R_9 は水素原子又は炭素数1~30のアルキル基を示す)

【0032】この一般式(6)で示される二塩基酸の具体例として以下のものが挙げられる。オクチルマロン酸、デシルマロン酸、ドデシルマロン酸、テトラデシルマロン酸、ヘキサデシルマロン酸、オクタデシルマロン酸、エイコシルマロン酸、ドコシルマロン酸、テトラコシルマロン酸、ジオクチルマロン酸、ジデシルマロン酸、ジドデシルマロン酸、ジテトラデシルマロン酸、ジヘキサデシルマロン酸、ジオクタデシルマロン酸、ジエイコシルマロン酸、ジドコシルマロン酸、メチルオクタデシルマロン酸、メチルエイコシルマロン酸、メチルドコシルマロン酸、メチルテトラコシルマロン酸、エチルオクタデシルマロン酸、エチルエイコシルマロン酸、エチルドコシルマロン酸、エチルテトラコシルマロン酸等。

【0033】(5)下記一般式(7)で表わされるフェノール化合物

【化3】



(7)

この一般式(7)で示されるフェノール化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0034】P-(オクチルチオ)フェノール、P-(ノニルチオ)フェノール、P-(デシルチオ)フェノール、P-(デシルチオ)フェノール、P-(ドデシルチオ)フェノール、P-(テトラデシルチオ)フェノール、P-(ヘキサデシルチオ)フェノール、P-オクタデシルチオ)フェノール、P-(エイコシルチオ)フェノール、P-(ドコシルチオ)フェノール、P-テトラコシルチオ)フェノール等。

【0035】本可逆性感熱記録媒体において、顕色剤は単独もしくは二種以上混合して適用される。また、発色剤についても同様に単独もしくは二種以上混合して適用することができる。

【0036】本可逆性感熱記録媒体は、支持体上に直接又は高分子を主成分とするアンダーコート層を設け、その上に前記発色剤と顕色剤からなる可逆的な感熱記録層を設けることによって得ることができる。アンダーコート層を形成するための高分子材料としては、疎水性高分子エマルジョンや、水溶性高分子と耐水化剤が用いられ

*【0031】(4)下記一般式(6)で示される二塩基酸

(6)

る。

【0037】疎水性高分子エマルジョンとしては、スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体ラテックス、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル/アクリル酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸共重合体、ポリウレタン樹脂等のエマルジョンが挙げられる。

【0038】一方、前記水溶高分子としては例えば、ポリビニールアルコール、デンプンおよびその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニールピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。耐水化剤としては前記水溶性高分子と縮合あるいは架橋反応等をして耐水化せしめるもので、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、クロム明ばん、メラミン、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド-エポキシロヒドリン樹脂等が挙げられる。特にスチレン/ブタジエン共重合体ラテックス、ポリ塩化ビニリデン又はポリ酢酸ビニルのエマルジョンを用いることが好ましい。これらの耐水化剤は水溶性高分子に対して20~100%の割合で添加されるのが好ましい。

【0039】本可逆性感熱記録媒体における記録層は、発色剤と顕色剤を、バインダーと共に水、又は有機溶剤により均一に分散もしくは溶解して、これを直接又は前記のアンダーコート処理した支持体上に塗布することによって得られる。

【0040】バインダーとしては慣用の種々のバインダーを適宜用いることができ、例えばポリビニールアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、ゼラチン、カゼイン、澱粉、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニールピロリドン、ポリアクリルアミド、マレイン酸共重合体、アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリ

ル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、スチレン共重合体、ポリエステル、ポリウレタン等がある。

【0041】本可逆性感熱記録媒体では必要に応じて、塗布特性或いは記録特性の向上を目的に、通常之感熱記録紙に用いられている種々の添加剤、例えば分散剤、界面活性剤、填料、発色画像安定剤、酸化防止剤、光安定化剤、滑剤等を記録層に加えることも出来る。

【0042】本可逆性感熱記録媒体においては、さらに、前記したアンダーコート層と支持体との間に、中空体微粒子を含む断熱層を介在させることができる。断熱層に含まれる中空体微粒子は、それを支持体に塗工する以前に既に中空体構造を有しているものでもよく、あるいは塗工時に加熱発泡させて中空体構造としたものであってもよい。

【0043】微小中空体としては、ガラス、セラミックス、プラスチック等の種々の材質で形成された微小中空体がある。加熱発泡性の微小中空体としては発泡性プラスチックフィラーが用いられる。発泡性プラスチックフィラーは、熱可塑性物質を殻とし、内部に低沸点溶剤を含有する中空状のプラスチックフィラーであり、加熱により発泡する。発泡時の粒子径は10～100 μ m、好ましくは10～50 μ mである。このプラスチックフィラーの殻となる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリブタジエン、或いはそれらの共重合体等が挙げられる。また殻内に含まれる発泡剤としては、プロパンやイソブタン等がある。

【0044】微小中空体はバインダーと共に支持体に塗工されるが、その微小中空体の塗布量は1g/m²以上好ましくは2～5g/m²程度である。バインダーとしては慣用の種々のバインダーを適宜用いることができ、その具体例としては、前記感熱記録層に関して示したものを挙げることができる。

【0045】本可逆性感熱記録媒体の支持体は使用目的により、紙、合成紙、プラスチックフィルム或いはそれらの複合物であってもよく特に限定されない。

【0046】記録画像の形成は、使用目的によって熱ペン、サーマルヘッド等を用いることができ、同様に記録画像の消去も加熱ローラー、面状発熱体、恒温槽、温風、サーマルヘッド等消去の温度条件が与えられるものであれば特に限定はされない。また、記録画像を消去温度に設定したサーマルヘッドにより消去しながら、同時に記録温度に設定した別のサーマルヘッドにより記録画像の形成を行う所謂オーバーライトも可能である。

【0047】本可逆性感熱記録媒体においては、耐薬品性、耐水性、耐摩擦性、耐光性及びヘッドマッチング性にすぐれた媒体とするために、記録層の上面にオーバーコート層として保護層を設けることもできる。この保護

層には、水溶性高分子や疎水性高分子化合物の水性エマルジョンを主体として形成された被膜や、紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂を主体として形成した被膜等が包含される。このような保護層の形成により、有機溶剤、可塑剤、油、汗、水等の接触によっても、温度変化による画像の形成及び消去を問題なく繰り返すことのできる記録媒体を得ることができる。また保護層中に光安定化剤を含有させることにより、画像及び地肌の耐光性が著しく改良された記録媒体を得ることができ、さらに保護層に有機又は無機フィラー及び滑剤を含有させることにより、サーマルヘッド等との接触で生ずるスティッキングなどの問題もなく、信頼性及びヘッドマッチング性にすぐれた可逆性感熱記録媒体を得ることができる。

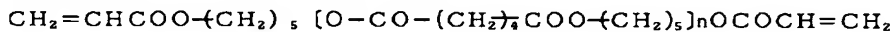
【0048】次に、この保護層について説明する。保護層の形成に用いられる水溶性高分子及び高分子水性エマルジョンは、その種類は制限されず、従来公知の種々のものを用いることができ、水溶性高分子の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、セルロース誘導体（メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、変性ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール／アクリルアミノブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられ、又、水性エマルジョンとしては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン／酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらは、単独もしくは混合して使用され、更に必要に応じては硬化剤を添加して樹脂を硬化させても良い。

【0049】また、保護層の形成に用いられる紫外線硬化性樹脂には、その種類は制限されず、従来公知の種々のものを用いることができる。紫外線硬化性樹脂を使用する時には、溶剤等を使用する場合があるが、この場合の溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤が挙げられる。又、これらの溶剤の代わりに、取り扱いを容易にするため反応性希釈剤として光重合性モノマーを使用することができる。

【0050】光重合性モノマーとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ネオペンチルグリコールジ

アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットリアクリレート等が挙げられる。

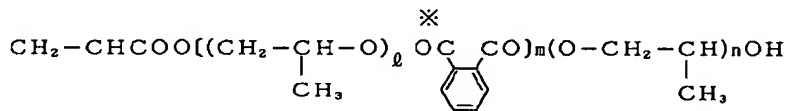
【0051】保護層の形成に用いられる紫外線硬化性樹脂としては紫外線照射により重合反応を起し、硬化して樹脂となるモノマー又はオリゴマー（又はプレポリマー）であれば全て使用できる。このようなモノマー又はオリゴマーとしては（ポリ）エステルアクリレート、（ポリ）ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート



$n = 1 \sim 10$ の整数を示す

(b) 無水フタル酸／プロピレンオキシド／アクリル酸 ※【化4】

酸



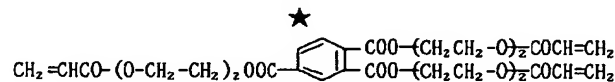
$\ell : 1 \sim 10$ の整数を示す

$m : 1 \sim 10$ の整数を示す

$n : 1 \sim 10$ の整数を示す

(c) トリメット酸／ジエチレングリコール／アクリル酸 ★【化5】

酸



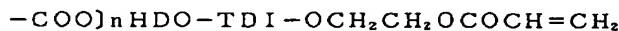
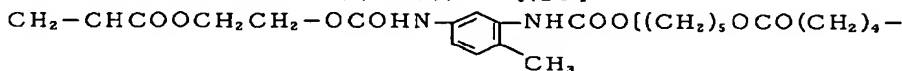
【0053】（ポリ）ウレタンアクリレートはトリレンジイソシアネート（TDI）のようなイソシアネートを基を有する化合物にヒドロキシ基を有するアクリレートを反応させたものである。その構造例を（d）に示す。

尚、HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート、HD

☆Oは1, 6-ヘキサジオール、ADAはアジピン酸の略である。

(d) HEA/TDI/HDO/ADA/HDO/TDI/HEA

【化6】



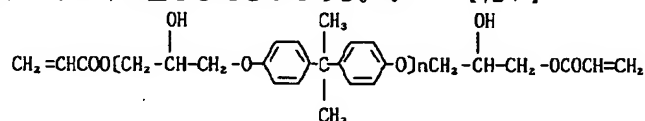
$n : 1 \sim 10$ の整数を示す

【0054】エポキシアクリレートは、構造から大別してビスフェノールA型、ノボラック型、脂環型とがあり、これらエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸でエステル化し官能基をアクリロイル基としたものである。◆

◆その構造例を（e）～（g）に示す。

(e) ビスフェノールA-エピクロヒドリン型／アクリル酸

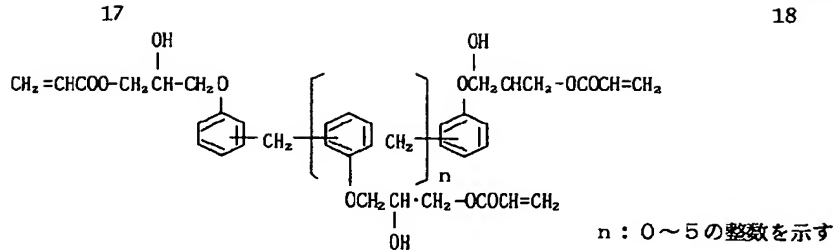
【化7】



$n : 1 \sim 15$ の整数を示す

(f) フェノールノボラック-エピクロヒドリン型／アクリル酸

【化8】



(g) 脂環型/アクリル酸

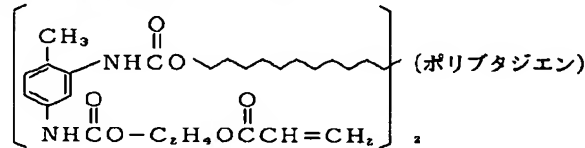


【0055】ポリブタジエンアクリレートは、末端OH ※示す。

基含有1, 2ポリブタジエンにイシアネートや1, 2- (h)

メルカプトエタノール等を反応させてから、更にアクリ 【化10】

ル酸等を反応させたものである。その構造例を(h)に※

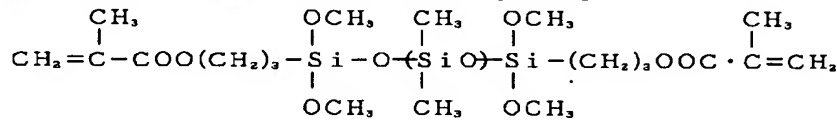


【0056】シリコンアクリレートは、例えば、有機官能性トリメトキシシランとシラノール基含有ポリシロキサンとの縮合反応(脱メタノール反応)によりメタク★

★リル変性したものであり、その構造例を(i)に示す。

(i)

【化11】



【0057】保護層の塗工方法、塗工量に特別な制限はないが、塗工量については、保護層としての性能及び経済性を考慮すると、記録媒体上に塗布厚が0.1~20 μmの範囲、更に望ましくは塗布厚が0.5~10 μmの範囲以内が、保護層としての性能が充分発揮され、記録媒体の性能を落さない厚さ範囲である。

【0058】更に、本可逆性感熱記録媒体の耐光性向上は、光安定化剤を保護層中に含有させることにより達成される。使用される光安定化剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、一重項酸素の消光剤、スーパーオキシドアニオンの消光剤が用いられる。

【0059】紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-

4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 1, 4'-テトラヒドロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ヘプトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-3, 6-ジクロロ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-3, 6-ジクロロ-4-エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチルアクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャリブチル-5'-メチルフ

フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシ)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリーブチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ターシャリーブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-エトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-ターシャリーブチルフェニルサリシレート、カルボキシフェニルサリシレート、メチルフェニルサリシレート、ドデシルフェニルサリシレートなどのサルチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤、あるいはp-メトキシベンジリデンマロン酸ジメチルエステル、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、3, 5-ジターシャリーブチル-p-ヒドロキシ安息香酸、紫外線により転位してベンゾフェノンとなるレゾシノールモノベンゾエート、2, 4-ジターシャリーブチルフェニル、3, 5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等がある。

【0060】酸化防止剤、老化防止剤として例えば、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリターシャリーブチルフェノール、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャリーブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 4'-1-チオビス-(3-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、テトラキス-{メチレン(3, 5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート)}メタン、パラヒドロキシフェニル-3-ナフチルアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、チオビス(β-ナフトール)、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンズイミダゾール、アルドール-2-ナフチルアミン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、トリス(4-ニルフェノール)ホスファイト等がある。

【0061】一重項酸素の消光剤としてはカロテン類、色素類、アミン類、フェノール類、ニッケル錯体類、スルフィド類等があるが、例えば、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、β-カロテン、1, 3-シクロヘキサジエン、2-ジエチルアミノメチルフラン、2-フェニルアミノメチルフラン、9-ジエチルアミノ*

【A液】

3-{N-エチル-N-(p-メチルフェニル)アミノ}

*メチルアントラセン、5-ジエチルアミノメチル-6-フェニル-3, 4-ジヒドロキシピラン、ニッケルジメチルジシオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-O-エチルホスホナート、ニッケル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-O-ブチルホスホナート、ニッケル{2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)}(n-ブチルアミン)、ニッケル{2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)}(2-エチルヘキシルアミン)、ニッケルビス{2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)}、ニッケルビス{2, 2'-スルホンビス(4-オクチルフェノラート)}、ニッケルビス(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル-N-n-ブチルアルドイミン)、ニッケルビス(ジチオベンジル)、ニッケルビス(ジチオピアセチル)等がある。スーパーオキシアニオンの消光剤としては、スーパーオキシジスムターゼとコバルト〔III〕及びニッケル〔II〕の錯体等があるが、これらの例が本発明を限定するものではない。これらは単独又は2種以上混合して使用される。

【0062】更に、本可逆性感熱記録媒体のヘッドマッチング性向上は、有機又は無機フィラー及び滑剤を含有させることにより達成される。使用される有機フィラーとしては、ポリオレフィン粒、ポリスチレン粒、尿素-ホルムアルデヒド樹脂粒子、又はプラスチック微少中空球体等が挙げられ、無機フィラーとしては、水酸化アルミニウム、重質及び軽質炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、シリカゲル、コロイダルシリカ(10~50 μm)、アルミナゾイル(10~200 μm)、活性白土、タルク、クレーサチンホワイト、カオリナイト、焼成カオリナイト、ケイソウ土、合成カオリナイト、ジルコニウム化合物、ガラス微少中空球体等が挙げられ、又、滑剤としては、ワックス類があり、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、メチレンビスステアリルアミド、メチロールステアリルアミド、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、更には、高級アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、シリコーン系化合物等が挙げられるが、これらは、単独又は2種以上混合して使用される。

【0063】ここで本発明において用いられる可逆性感熱記録媒体の作成例を示す。

例1

下記組成の混合物をそれぞれボールミルで粒径1~4 μmまで粉碎分散して〔A液〕、〔B液〕及び〔C液〕を調製した。

21
-7-フェニルアミノ-フルオラン
ポリビニルアルコール10%水溶液
水
〔B液〕
ヘキサデシルホスホン酸
ポリビニルアルコール10%水溶液
水
〔C液〕
炭酸カルシウム
メチルセルロース5%水溶液
水

22
10部
10部
30部
10部
10部
30部
10部
10部
30部

以上のようにして得られた〔A液〕10部、〔B液〕30部、〔C液〕30部を混合して塗布液として、これを坪量48g/m²の上質紙に乾燥付着量が5g/m²となるように塗布し、乾燥後カレンダー掛けを行った。以上のようにして作成した可逆性感熱記録シートを熱傾斜試験機（東洋精機製作所製）を用いて、圧力2kg/m²、時間2秒の条件下で印字して発色温度領域及び発色濃度を測定（マクベス濃度計D-918）した結果、*

*100℃以上で濃度1.25の高濃度の緑色の画像であった。次に、この印字された可逆性感熱記録シートを75℃の恒温槽に60秒間入れたところ、元の白色状態（濃度0.09）に消去されていた。この発色、消去の可逆的な挙動は再現性があり、このテストを10回繰り返ししたが機能の低下は見られなかった。

【0064】例2

下記組成物を攪拌、溶解して記録層塗布液を作成した。

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルフェニル)アミノフルオラン	10部
オクタデシルホスホン酸	30部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイト社製VYHH）	45部
テトラヒドロフラン	250部
イソプロピルアルコール	50部

以上のようにして調整した塗布液を厚さ100μmのポリエステルフィルムにワイヤーバーコーターを用いて塗布厚約5μmとなるよう塗布、乾燥して可逆性感熱記録シートを得た。このようにして作成した可逆性感熱記録シートを熱傾斜試験機（東洋精機製作所製）を用いて、例1と同様の条件で試験した結果、100℃以上で濃度1.35の高濃度の黒色の画像であった。次に、この印字された可逆性感熱記録シートを80℃の恒温槽に2秒間入れたところ、画像は完全に消去され、元の透明な状態にもどった。この発色、消色の可逆的な挙動は再現性があり、このテストを10回繰り返ししたが機能の低下は見られず、可逆性感熱記録媒体として極めて優れていることが確認出来た。

【0065】次に、本発明に係るファクシミリ装置の一実施例について説明する。本実施例のファクシミリ装置の装置構成の概略を図2に示す。図2において、1は装置本体、2は原稿置台、3は不可逆性感熱記録媒体からなる記録紙（従来の感熱紙）3Aを収容するトレイ、4は前述した可逆性感熱記録媒体からなる記録紙4Aを収容するトレイ、5、6は排出トレイである。ここでは、不可逆性の記録紙と可逆性の記録紙を収容するトレイをそれぞれ1つつづつ配置したが、大きさの異なる記録紙を収容するトレイをそれぞれ複数個配置してもよい。

【0066】図1は本実施例のファクシミリ装置のシス

テム構成を示すブロック図であり、原稿画像を読み込むスキャナ11、感熱紙に熱エネルギーを与えて画像を印字又は消去するサーマルヘッドを備えたブロック12、画像情報の圧縮・伸長を行う符号化復号化部13、通信プロトコルを実行する通信制御部14、通信データを変調及び復調するモデム15、回線に接続され回線からの信号の検出及び回線への信号の送出を行う網制御部16、利用者による情報入力及び利用者に対する情報表示を行うための操作表示部17及び当該ファクシミリ装置全体を制御するシステム制御部18から構成されている。そして、不可逆性の記録紙と可逆性の記録紙の両方に高コントラストな印字を可能にするために、システム制御部18は受信側ファクシミリ装置の記録紙選択情報の送信及び送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報の受信を制御する機能、受信した送信側ファクシミリ装置からの記録紙選択情報により指示された種類の記録紙を収容しているトレイ3あるいは4を選択する機能を具備するとともに、印字すべき記録紙の種類とブロック12のサーマルヘッドの周囲の温度とに対応する該サーマルヘッドの印字条件を定めたテーブルを備えている。また、図1にはしていないがブロック12のサーマルヘッドの周囲の温度を検出するサーミスタ等からなる温度検出手段が設けられている（図6）。

【0067】上記構成の装置の動作を図1、図2及び通

信プロトコルを示す図3により説明する。送信時、利用者が相手先すなわち被呼側ファクシミリ装置(Rx)の番号を操作表示部17より入力し、通信制御部14、モデム15及び網制御部16を介して、相手先ファクシミリ装置(Rx)に呼び出し音を送出して発呼し、回線を接続した後、CNG(コーリングトーン)を送出する。被呼側ファクシミリ装置(Rx)はCNGを受信すると、CED(被呼側認識)信号及びNSF(非標準機能識別)信号を送出する。ここでNSF信号のフレームフォーマットは図4の(a)に示すように用紙選択の可否を示すフレームNSF(B)を含んでいる。発呼側ファクシミリ装置(Tx)はCED信号、NSF信号を受信すると、システム制御部18がNSF信号を解析し、被呼側ファクシミリ装置(Rx)が可逆性の記録紙4Aでの受信印字が可能であるかを判断する。可逆性の記録紙4Aでの受信印字が可能であり、かつ当該利用者がそれを希望する場合、システム制御部18は選択すべき記録紙が4Aであるとの情報をNSS(非標準機能設定)信号として送出させる。ここでNSS信号のフレームフォーマットは図4の(b)に示すように用紙情報を示すフレームNSS(B)を含んでいる。この場合の発呼側ファクシミリ装置における記録紙の選択方法は、操作表示部17にオペレータが指示するものでも良いし、予め原稿にマークをつけておき、当該ファクシミリ装置がそれを認識することで選択するものでも良い。さらに、発呼側ファクシミリ装置(Tx)はモデムトレーニング用信号とTCF(トレーニングチェック)信号を送出し、モデム15のトレーニングを確める。被呼側ファクシミリ装置(Rx)はNSS信号、モデムトレーニング用信号及びTCF(トレーニングチェック)信号を受信し、システム制御部18がNSS信号を解析し、可逆性の記録紙4Aが選択されていることを認識すると、選択された記録紙4Aを収容したトレイ4を選択する。ここでトレイの選択手段としては周知の手段を採用することができる(例えば特開平2-20954号)。また、選択された記録紙のアドレスを設定し、モデムトレーニングが正常であればCFR(受信準備確認)信号を送出し、画情報の通信を開始する(PIX)。全ての画情報の送信が完了すると、発呼側ファクシミリ装置(Tx)はEOP(手順終了)信号を送出し、被呼側ファクシミリ装置(Rx)はMCF(メッセージ確認)信号を送出する。MCF信号を受信すると受呼側ファクシミリ装置(Tx)はDCN(切断命令)信号を送出し、呼を終結する。

【0068】次に、記録手順を説明する。被呼側ファクシミリ装置(Rx)の上下のトレイ3、4にはそれぞれ従来の感熱紙3Aと可逆性感熱紙4Aがセットされており、システム制御部18は、上記のトレイ選択の後、プロッタ12を駆動させて印字を開始する。しかし、従来の感熱紙3Aと可逆性感熱紙4Aとでは、発色させるの

に必要なエネルギーが異なっているためプロッタ12のサーマルヘッドの印字条件を変えてやらなければならない。そこで、本実施例では、システム制御部18にこの条件を設定したテーブルを設け、これにより、プロッタ12のサーマルヘッドに印加する電圧のバルス幅を選択設定できるようにしている。このテーブルは、図5に示すように、従来の感熱紙3Aと可逆性感熱紙4Aのそれぞれにつき、サーマルヘッドの周囲の温度毎に最適となるバルス幅が記録されているものである。ここでサーマルヘッドの周囲の温度の検知手段及び該周囲温度の変動による記録濃度のバラツキを補正する方法としては特開昭58-27464号に示されるような手法を採用することができる。

【0069】図6に印字プロッタ12に使用されるサーマルヘッドの基本構成を示す。ヘッドに接する発熱体21、発熱用ドライバ22、ヘッドの温度を計測するサーミスタ23、制御信号用コネクタ24及びヘッドの発熱体用電源コネクタ25で構成されている。

【0070】可逆性感熱紙4Aに記録された情報を消去する場合は、消去すべき情報が記録された可逆性感熱紙4Aをトレイ4にセットする。そしてオペレータが操作表示部17により消去を指示すると、トレイ4が選択され、システム制御部18はテーブルを参照して消去時のバルス幅を選択し、プロッタ12のサーマルヘッドにより可逆性感熱紙4A上の情報が全面的に消去される。

【0071】なお、上記では印字条件を変化させるのに印加電圧のバルス幅を変化させる方式をとったが、これに限定されることはもちろんなく、印加電圧の強度を変化させたり、副走査の速度を変化させたりしても良い。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば前記構成としたので、可逆性感熱記録媒体からなる記録紙と非可逆性感熱記録媒体からなる記録紙のうちから所望の記録紙を選択して、いずれの場合にも高コントラストな印字を行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るファクシミリ装置のシステム構成例を示すブロック図である。

【図2】本発明に係るファクシミリ装置の装置構成例の概略を示す図である。

【図3】発呼側ファクシミリ装置と被呼側ファクシミリ装置の通信プロトコルを示す図である。

【図4】(a)及び(b)はそれぞれNSF信号及びNSS信号のフレームフォーマットを示す図である。

【図5】印字条件を記憶しているテーブルの一例を示す図である。

【図6】サーマルヘッドの基本構成を示す図である。

【図7】本発明のファクシミリ装置で用いる可逆性感熱記録媒体の記録層の発色濃度と温度との関係を示すグラフで、発色及び消色原理の説明図である。実線(A→B

25

26

→C)は画像形成過程を、破線(C→D→A)は画像消去過程を示す。

【符号の説明】

1 装置本体
3、4 記録紙トレイ

2 原稿置台

3 A、4 A 記録紙

＊ 5、6 排出トレイ

12 プロッタ

14 通信制御部

16 網制御部

* 18 システム制御部

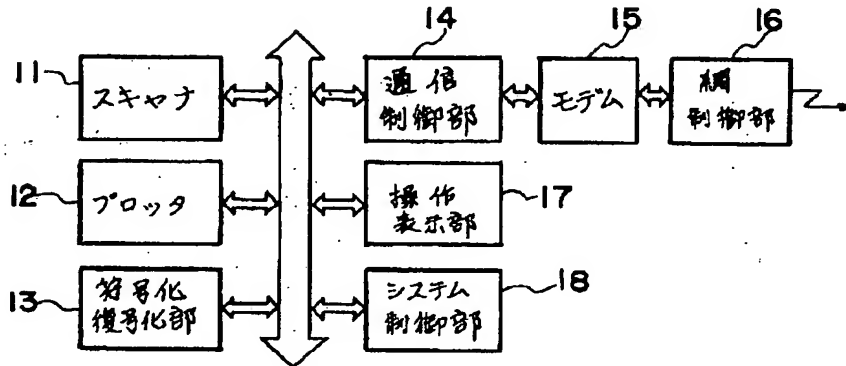
11 スキャナ

1.3 符号化復号化部

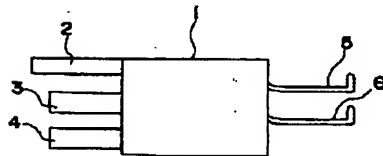
15 モデルム

17 操作表示部

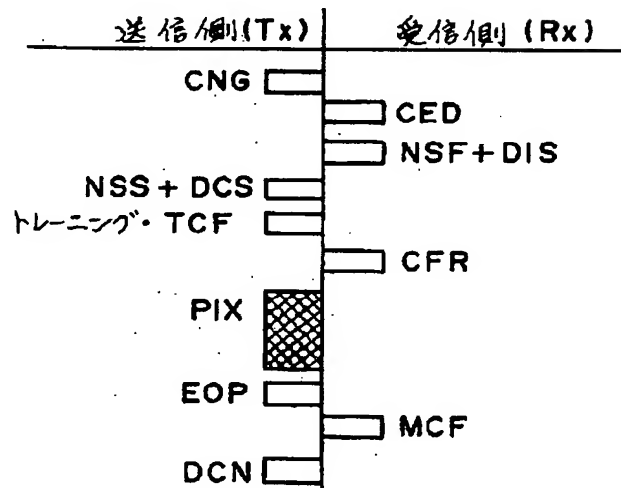
【図 1】



【圖 2】



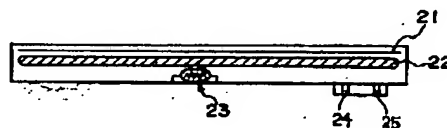
【圖 3】



【図5】

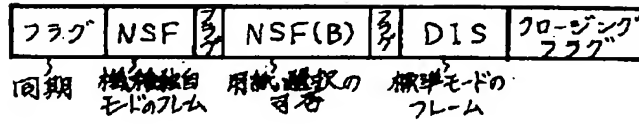
温度	可逆材料		不可逆材料
	消去	記錄	
Ta	Pw1	Py1	Px1
Ta~Tb	Pw2	Py2	Px2
Tb~Tc	Pw3	Py3	Px3

【図6】



【図4】

(a) NSF



(b) NSS



【図7】

